

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10297095 A**

(43) Date of publication of application: **10.11.1998**

(51) Int. Cl **B41M 5/26**

B23K 26/00, B65B 61/26, C08K 3/34, C08L101/00

(21) Application number: **09108926**

(22) Date of filing: **25.04.1997**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **KIYONARI TOSHIYUKI
TAKEZAWA YUTAKA**

(54) **LASER MARKING METHOD AND RESIN COMPOSITION FOR LASER MARKING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable clear marking of high visibility and prevent transparency of resin from being lost, by using a molded substance of a thermoplastic resin composition containing feldspar.

SOLUTION: According to the laser marking method, laser light is projected to a molded substance of a thermoplastic resin composition having fine particles of feldspar, preferably, nepheline syenite dispersed and blended therein, so that clear laser marking of good

visibility is achieved without coloring a base body by feldspar. A content of the feldspar in the composition is 0.01-7 wt.% and an average particle size is preferably not larger than 30 μm . The resin is preferably an olefin-series resin. The molded substance can be highly transparent and not colored depending on a suitable combination of conditions. Moreover, the molded substance with a beautiful color can be obtained with the use of a coloring agent if required. High-visibility marking can be made to the molded substance with a small energy density with the use of a carbonic acid gas laser, etc.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-297095

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	S
B 2 3 K 26/00		B 2 3 K 26/00	B
B 6 5 B 61/26		B 6 5 B 61/26	
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-108926	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成9年(1997)4月25日	(72) 発明者	清成 俊之 埼玉県蓮田市東5-8-6-402
		(72) 発明者	竹澤 豊 埼玉県蕨市錦町2-7-24
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 レーザマーキング方法及びレーザマーキング用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂成形物の表面にレーザ照射してマーキングを行う場合、樹脂単味では視認性の良い印字が得難いため、カーボンブラックその他の各種の発色剤、添加剤等を配合しているが、それに基づく着色や不透明化を招き、不都合を生じている。

【解決手段】 本発明は微粒子状の長石類、好ましくは霞石閃長石を分散配合した熱可塑性樹脂組成物を成形した成形物にレーザ光を照射することによって、長石類による母体の着色なしに鮮明で視認性の良いレーザマーキングが得られる。組成物中の長石類の含有率は、0.01～7重量%で、その平均粒子径は30μm以下が好ましい。樹脂成分としてはオレフィン系樹脂が好ましく、条件の適宜組み合わせによって透明性の高い無着色の成形物が得られ、また所望により着色剤を用いて美麗な色彩の成形物も得られ、炭酸ガスレーザ等を用い、小さいエネルギー密度でそれらに視認性の高いマーキングが可能とされる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子状の長石類を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる成形物にレーザ光を照射することを特徴とするレーザマーキング方法。

【請求項2】 熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である請求項1記載の方法。

【請求項3】 成形物中の長石類の含有率が0.01～7重量%である請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 長石類が霞石閃長石である請求項1、2又は3記載の方法。

【請求項5】 レーザ光が炭酸ガスレーザ光である請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】 熱可塑性樹脂と微粒子状の長石類とを含有してなることを特徴とするレーザマーキング用樹脂組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である請求項6記載の樹脂組成物。

【請求項8】 長石類の含有率が0.01～7重量%である請求項6又は7記載の樹脂組成物。

【請求項9】 長石類の含有率が5重量%を超え70重量%以下である請求項6又は7記載の樹脂組成物。

【請求項10】 長石類微粒子の平均粒子径が30μm以下である請求項6～9のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

【請求項11】 長石類が霞石閃長石である請求項6～10のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

【請求項12】 炭酸ガスレーザ光によるマーキング用である請求項6～11のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

【請求項13】 請求項6～11のいずれか1つに記載の樹脂組成物を利用して成形した透明性を有するレーザマーキング用樹脂成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性樹脂成形体の容器等に製造年月日、ロット番号、バーコード等の管理情報をレーザ光を利用してマーキングする方法及びレーザマーキング用として好適な熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 レーザマーキングは、金属、セラミック及び高分子有機材料等の表面にレーザ光を利用して、文字、数字、商標、バーコード或いは画像等をマーキングする方法であり、非接触で、かつマーキング速度が速く、自動化や工程管理が容易なことから、最近工業的に広く利用されている。

【0003】 熱可塑性樹脂にレーザマーキングした場合、一般に樹脂単体では、レーザ照射部分が溶融或いは蝕刻されるのみで、照射部と非照射部のコントラストがなく鮮明なマーク表示は得られない。

【0004】 そこで、熱可塑性樹脂に種々の添加剤を配合して成形し、レーザ光を照射して、マーキングを行っている。例えば、①熱により変色する着色剤を熱可塑性樹脂に配合し得られた成形体にレーザを照射し、照射部分の着色剤の脱色・変色によりコントラストを得、印字する方法（特公昭61-41320、特開平5-254252）、②熱可塑性樹脂にカーボンブラック又はグラファイトを0.08から0.125%配合してなる射出成形体にレーザを照射し、非照射部の黒色等の濃色に対して照射部分が粗面化や発泡により白くなりそのコントラストから印字する方法（特開昭57-116620）、③白色の酸化チタン被覆雲母をポリオレフィン系樹脂に0.05～0.5%添加してなるパール光沢を有する不透明成形体に炭酸ガスレーザ光を照射し、ポリオレフィン樹脂の炭化により黒色のマーキング得る方法（特公平3-48872）がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記①の方法では、着色、変色に数%程度の着色剤が必要になることと着色剤により色がつけられるため任意の色に着色できないという問題、②の方法ではカーボンブラックの添加量が少なく物性への影響が少ないがカーボンブラックを使用するため成形体に着色できないという問題、③では酸化チタン被覆雲母の添加量が少なく、また任意の色に着色できるが、樹脂の透明性を失い、容器として使用した場合内容物が確認できないことと、外観がパール状になるという問題があった。

【0006】 これらの点から樹脂成形体容器の内容物が確認できる透明性を有し、少ない添加量でレーザ光により鮮明なマーキングを可能にする添加剤を含有するレーザマーキング用樹脂組成物が求められていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、長石類を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる成形物は少ない添加量でも、その表面に容易に鮮明で視認性の高いマーキングを行うことができ、樹脂の透明性を損なわないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち本発明は、その要旨を示すと以下の通りである。

(1) 微粒子状の長石類を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる成形物にレーザ光を照射することを特徴とするレーザマーキング方法。

【0009】 (2) 熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である上記(1)に記載の方法。

(3) 成形物中の長石類の含有率が0.01～7重量%である上記(1)又は(2)に記載の方法。

【0010】 (4) 長石類が霞石閃長石である上記(1)、(2)又は(3)に記載の方法。

(5) レーザ光が炭酸ガスレーザ光である上記(1)

～(4)のいずれか1つに記載の方法。

【0011】(6) 熱可塑性樹脂と微粒子状の長石類とを含有してなることを特徴とするレーザーマーキング用樹脂組成物。

(7) 熱可塑性樹脂がオレフィン系樹脂である上記(6)に記載の樹脂組成物。

【0012】(8) 長石類の含有率が0.01～7重量%である上記(6)又は(7)に記載の樹脂組成物。

(9) 長石類の含有率が5重量%を超え70重量%以下である上記(6)又は(7)に記載の樹脂組成物。

【0013】(10) 長石類微粒子の平均粒子径が30 μ m以下である上記(6)～(9)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

(11) 長石類が霞石閃長石である上記(6)～(10)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

【0014】(12) 炭酸ガスレーザー光によるマーキング用である上記(6)～(11)のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

(13) 請求項(6)～(11)のいずれか1つに記載の樹脂組成物を利用して成形した透明性を有するレーザーマーキング用樹脂成形物。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態の典型的なもの及び最良の状態は、後記の実施例に具体的に示されるが、その概要は以下の通りである。

【0016】即ち、本発明の樹脂組成物は、高密度ポリエチレン等のオレフィン系の熱可塑性樹脂に対して、長石類の中では白色度や微粒子状態の良好なものが入手しやすい霞石閃長石の10 μ m以下の平均粒径を持つ微粉体を、樹脂との合計量に対して1重量%前後を用い、これに要すれば、この種の粉体を混練する際慣用的に用いられる分散剤、滑剤その他の添加剤を適量併用して、それらを例えば2軸押出機のような混練装置に装入し、樹脂の軟化温度で混練し、慣用的方法でベレット状の成形用樹脂組成物として得られる。

【0017】本発明のレーザーマーキング方法を実施するには、この様にして得られた樹脂組成物を例えば射出成形機、中空成形機や押出成形機により適宜の形状を有する物品、例えば食品収納容器、ボトル、包装フィルム等に成形する。この様な容器には食品等を収納した後、その製造及び封入した年月日、賞味期限、バーコード等を印字する。その印字に当たり、例えば印字パターンマスクを通して、TEA型炭酸ガスレーザーを照射エネルギー密度3.5J/cm²で1パルス(1 μ 秒)照射することによって、幾分乳白色を帯びた透明容器の側壁に、鮮明で視認性の良い黒色や、材質によっては素材の発泡による白色の印字を得ることができる。

【0018】次に、本発明を実施する上で選択可能な各構成要件その他について詳細に説明する。本発明で用いる長石類としては、カリ長石、ソーダ長石、石灰長石、

バリウム長石、霞石閃長石等が挙げられ、中でも鮮明なレーザー印字が得られる点から霞石閃長石がよい。

【0019】長石類は1種或いは2種以上を混合して用いてもよく、その使用量は熱可塑性樹脂組成物中又はこの組成物からなる成形物での含有率が0.01～7重量%となる範囲である。0.01重量%以下ではレーザー光により鮮明な印字が得られず、7重量%を超えた場合には透明性や機械的物性が損なわれる。なかでも、成形物の透明性の高い、しかも鮮明性ないし視認性の高いレーザー印字が得られる点で、成形物での含有率は0.2～2重量%の範囲がより好ましい。

【0020】しかし、透明性や機械的物性が低下しても良い場合には7重量%を超えて添加してもよい。また、従来知られている発色用添加剤は、例えば前記の如きものも、本発明の目的、効果を損なわない範囲で1種以上を併用することができる。

【0021】長石類は熱可塑性樹脂中では分散状態で存在する。従って、その粒径は小さくなるに従いレーザー印字部の均一発色性、成形物の透明性、表面平滑性、機械的物性の面で優れるので、その平均粒子径は30 μ m以下のものが好ましく、中でも10 μ m以下が特に好ましい。

【0022】これら長石類は、熱可塑性樹脂中での分散性を高めるために金属石鹸、低分子量樹脂ワックス、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等により表面処理して使用することができる。

【0023】本発明で用いる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、メチルペンテン系樹脂等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状オレフィン樹脂等が挙げられる。更に、ポリエチレン系樹脂として直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-極性ビニルモノマー共重合体等；ポリプロピレン系樹脂としてプロピレンのホモポリマー、ランダム共重合体、ブロック共重合体、プロピレン-極性ビニルモノマー共重合体、シンジオタクチックポリプロピレン等が挙げられる。

【0024】中でも、ポリオレフィン系樹脂は、長石類を添加したレーザーマーキング用組成物の透明性が、樹脂単体の透明性とほとんど変わらず、しかも成形物に黒色或いは暗茶色の鮮明なレーザー印字が得られるので好ましい。成形物が薄いフィルムの場合には、素材の発泡による白色の鮮明なレーザー印字が得られる。

【0025】本発明で用いるレーザーとしては赤外領域の波長のレーザーが好ましく、炭酸ガスレーザー、一酸化炭素レーザー、半導体レーザー、YAGレーザーなどが挙げられ、なかでも炭酸ガスレーザーが好ましい。

【0026】炭酸ガスレーザーとしては、例えばTransversely Excited Atomic Pressure (TEA) 型炭

10

20

30

40

50

酸ガスレーザ（最大出力3 J以上）、走査型（連続発振またはパルス発振）炭酸ガスレーザ（最大出力10 W以上）がある。

【0027】なかでも出力ピーク値が高い炭酸ガスレーザが鮮明なマーキングを与え、TEA型炭酸ガスレーザまたは最大出力20 W以上の走査型（連続発振またはパルス発振）炭酸ガスレーザがよい。

【0028】本発明のレーザマーキング方法を行うには、長石類を含有する熱可塑性樹脂組成物を用い、射出成形、押出成形、インフレーション成形等の方法により所望の形状の成形品、フィルム等の成形物を得、これにTEA型炭酸ガスレーザの場合には、矩形のレーザ光をマスクで希望するマーク形状に切り取り照射する、或いは走査型レーザマーキングの場合には成形物表面に適当なスポット径のレーザ光を走査、照射してマーキングすれば、レーザ照射のみで視認性の高いマーキングが可能である。

【0029】レーザ光を照射する場合に、長石類を含有する熱可塑性樹脂組成物が表面になくてもよく、成形物の表面に保護等の目的でレーザ光を完全には吸収しないコーティング膜或いは多層膜を形成した成形物や多層フィルム状にした成形物の表面からレーザ光を照射してもよい。

【0030】本発明のレーザマーキング用樹脂組成物を得るには、熱可塑性樹脂中に長石類を分散させればよい。長石類を熱可塑性樹脂に分散させるには、分散攪拌機、二本ロール、三本ロール、押出混練機、インターナルミキサー等一般の樹脂加工分野で利用されている分散混練装置が使用できる。長石類の凝集粒子が少なく、より均一な分散状態が得られ、使用する熱可塑性樹脂に合った分散混練装置を選択すればよい。

【0031】また、長石類を高濃度に含有するマスターバッチ等を予め準備しておき、これを成形時に所定の濃度になるよう熱可塑性樹脂を加え希釈してレーザマーキング用成形物を得てもよい。その濃度としては、5重量%を超え70重量%以下の適宜濃度が選び得る。 *

実施例1

ポリスチレン樹脂

100部

〔大日本インキ化学工業（株）製 CR2500〕

霞石閃長石

0.5部

〔白石工業（株）製 Minex10

平均粒径2.7 μm〕

これらを混合した後、2軸押出機を用いて混練し、成形用ペレットを得た。次いで、インライン式射出成形機を用い220℃の成形温度で、88 mm×49 mmで厚さ2 mmと3 mmの段差がある僅かに白濁した無色透明のプレートを得た。

【0038】MSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの3 mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して3ポイントの文字まで読

50

*【0032】尚、本発明の樹脂組成物或いはレーザマーキング用樹脂組成物や長石類を高濃度に含有するマスターバッチには必要に応じて種々の添加剤を加えることができる。

【0033】添加剤としては、分散剤（金属石鹸、低分子量樹脂ワックス、界面活性剤）、滑剤・離型剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、補強剤（ウイスキー、ガラス繊維、カーボン繊維）、着色剤（無機顔料、有機顔料、染料等）、充填剤（炭酸カルシウム、クレー等）、増感剤、光エネルギー吸収発熱剤、樹脂の結晶核剤等、通常熱可塑性樹脂に使用されるものが挙げられる。

【0034】これらの添加剤は、透明性、機械的物性を低下させない範囲で適宜1種以上の添加剤及び添加量を選択して使用することが好ましいが、透明性或いは機械的物性を必要としない場合には加工性、成形物の要求特性に必要な1種以上の添加剤を必要量を使用してもかまわない。

【0035】本発明のレーザマーキング方法でマーキングする物品の例としては、コネクターやリレーケース等の電子部品；歯車やカム等の機構部品；プラスチックケース、包装用フィルム等の容器；電線、キートップ、プラスチックシート、プラスチック管、カード、プラスチックレンズ等が挙げられ、また一般的に商標、品番、ロット番号、製造年月日、賞味期限、バーコード等の表示やコーディングを行っている物品や、マーキング文字が非常に小さいか、或いは表面が平坦でなく通常の方法でマーキングし難い物品、或いは偽造防止等の目的で消去できないマーキングを必要としている物品が挙げられる。

【0036】

【実施例】次に実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。尚、例中の%、部はいずれも重量基準である。

【0037】

むことができる透明性を有していた。

【0039】このプレートにTEA型炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5 J/cm²のレーザを1パルス（約1 μ秒）照射した時、鮮明な白茶色に隆起した視認性の高い印字が得られた。

【0040】比較例1

実施例1で霞石閃長石を除きポリスチレン樹脂のみをインライン式射出成形機により、88 mm×49 mmで厚さ2 mmと3 mmの段差がある無色透明のプレートを得

た。

【0041】実施例1と同様にしてMSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの3mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して3ポイントの文字まで読むことができる透明性を有してい*

実施例2

高密度ポリエチレン樹脂

【日本ポリオレフィン(株)製 A6080A】

霞石閃長石

【白石工業(株)製 Minex10

これらを実施例1と同様の方法で88mm×49mmで厚さ2.5mmと1mmの段差がある無色半透明のプレートを得た。MSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの1mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して4ポイントの文字まで読むことができる透明性を有していた。

【0044】このプレートにTEA-炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5J/cm²のレーザを1パルス(約1μ秒)照射した時、鮮明で視認性の高い黒色の印字が得られた。

【0045】比較例2

実施例2で霞石閃長石を除いた以外は同様にして高密度ポリエチレン樹脂のみの88mm×49mmで厚さ2.※

比較例3

高密度ポリエチレン樹脂

【日本ポリオレフィン(株)製 A6080A】

雲母

【マール(株)製 Iriodin LS-810 平均粒径9.1μm】

これらを実施例2と同様の方法で88mm×49mmで厚さ2.5mmと1mmの段差がある無色半透明のプレートを得た。

【0049】実施例2と同様にしてMSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文★

比較例4

高密度ポリエチレン樹脂

【日本ポリオレフィン(株)製 A6080A】

カオリンクレー

【ENGELHARD(株)製 ASP-170 平均粒径0.4μm】

これらを実施例2と同様の方法で88mm×49mmで厚さ2.5mmと1mmの段差がある無色半透明のプレートを得た。

【0051】実施例2と同様にしてMSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの1mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して4☆

実施例3

高密度ポリエチレン樹脂

【日本ポリオレフィン(株)製 A6080A】

＊た。

【0042】このプレートにTEA-炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5J/cm²のレーザを1パルス(約1μ秒)照射したが、照射部が溶けて薄く蝕刻されたが視認性のある印字は得られなかった。

【0043】

100部

1.0部

平均粒径2.7μm】

※5mmと1mmの段差がある半透明の無色のプレートを得た。

【0046】実施例2と同様にしてMSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの1mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して4ポイントの文字まで読むことができる透明性を有していた。

【0047】このプレートにTEA-炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5J/cm²のレーザを1パルス(約1μ秒)照射したが、全く印字することができなかった。

【0048】

100部

1.0部

★字印刷した白い紙の上にプレートの1mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して7ポイントの文字までしか読むことができず透明性が低下していた。

【0050】

100部

1.0部

☆ポイントの文字まで読むことができる透明性を有していた。

【0052】このプレートにTEA-炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5J/cm²のレーザを1パルス(約1μ秒)照射したが、全く印字することができなかった。

【0053】

100部

ソーダ長石（群馬長石御座入鉦山産）

これらを実施例2と同様の方法で88mm×49mmで厚さ2.5mmと1mmの段差がある無色半透明のプレートを得た。MSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの1mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して4ポイントの文字まで読*

実施例4

共重合ポリプロピレン樹脂

〔住友化学（株）製 FL331〕

霞石閃長石

〔白石工業（株）製 Minex10

これらを混合した後、2軸押出機を用いて混練し、成形用ペレットを得た。次いで、インライン式射出成形機を用い220℃の成形温度で、88mm×49mmで厚さ2.5mmと1mmの段差がある僅かに白濁した無色透明のプレートを得た。

【0056】MSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの2.5mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して3ポイントの文字まで読むことができる透明性を有していた。

【0057】このプレートにTEA型炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5J/cm²のレーザを1パルス（約1μ秒）照射した時、鮮明な視認性の高い灰黒色印字が得られた。

【0058】比較例5

※

実施例5

共重合ポリプロピレン樹脂

〔住友化学（株）製 FL331〕

霞石閃長石

〔白石工業（株）製 Minex10

これらを混合した後、2軸押出機を用いて混練し、成形用マスターバッチを得た。次いで、多層フィルム押出機を用い、このマスターバッチを同じ共重合ポリプロピレン樹脂で10倍に希釈（マスターバッチ1：樹脂9）しながら（霞石閃長石約3重量%）、3層の多層フィルムの間層になるよう押出成形し、膜厚約30μmの非常に透明な3層フィルムを得た（3層フィルムの第1層は

1.0部

*むことができる透明性を有していた。

【0054】このプレートにTEA-炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5J/cm²のレーザを1パルス（約1μ秒）照射した時、視認性の高い黒色の印字が得られた。

【0055】

100部

1.5部

平均粒径2.7μm]

※実施例4で霞石閃長石を除き共重合ポリプロピレン樹脂のみをインライン式射出成形機により、88mm×49mmで厚さ2.5mmと1mmの段差がある無色透明のプレートを得た。

【0059】実施例4と同様にしてMSゴシック体で3、4、5、6、7、8、10ポイントのA～Zの黒文字印刷した白い紙の上にプレートの2.5mm厚部分を置きプレートを通して文字を観察した。プレートを通して3ポイントの文字まで読むことができる透明性を有していた。

【0060】このプレートにTEA-炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー3.5J/cm²のレーザを1パルス（約1μ秒）照射したが、全く印字できなかった。

【0061】

70部

30部

平均粒径2.7μm]

ホモポリマーポリプロピレン樹脂で、第3層はナチュラルの前記共重合ポリプロピレン樹脂）。

【0062】このフィルムにTEA型炭酸ガスレーザを用い、照射エネルギー2.5J/cm²のレーザを1パルス（約1μ秒）照射したとき、1層目、3層目の損傷なしに鮮明な視認性の高い白色印字が得られた。